



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 287/00, C09D 151/00, C08F 291/00, D21H 19/60		(11) Numéro de publication internationale: WO 00/00528
A1		(43) Date de publication internationale: 6 janvier 2000 (06.01.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01525		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Date de dépôt international: 24 juin 1999 (24.06.99)		
(30) Données relatives à la priorité: 98/08171 26 juin 1998 (26.06.98) FR		
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LABEAU, Marie-Pierre [FR/FR]; Résidence Le Sisley, Appartement 201, 27, avenue André Malraux, F-92300 Levallois-Perret (FR). CASTAING, Jean-Christophe [FR/FR]; 30, rue Pradier, F-75019 Paris (FR). DOBLER, Francis [FR/FR]; 26, rue François Mauriac, F-60180 Nogent-sur-Oise (FR). BONNET-GONNET, Cécile [FR/FR]; 2 ter, passage du Chemin Vert, F-75011 Paris (FR). CHARMOT, Dominique [FR/FR]; 10, rue Colette Audry, F-93310 Le Pré-Saint-Gervais (FR).		
(74) Mandataire: MONCHENY, Michel; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).		

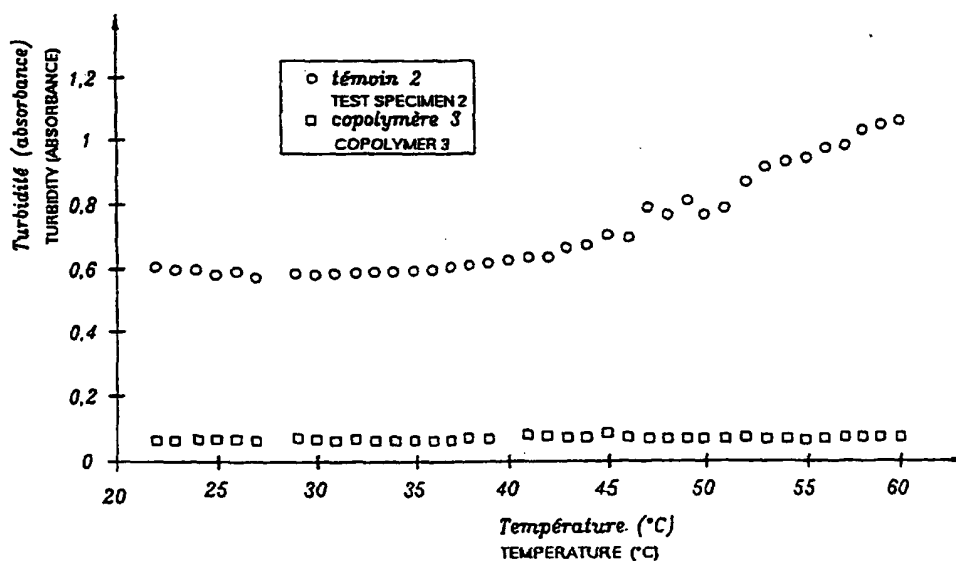
Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: **HEAT THICKENING COMPOSITION FOR COATING BATHS BASED ON A COPOLYMER HAVING A LOW CRITICAL SOLUBILITY TEMPERATURE**(54) Titre: **COMPOSITION THERMOEPAISSANTE POUR BAINS DE COUCHAGE A BASE D'UN COPOLYMERES POSSEDANT UNE TEMPERATURE CRITIQUE INFÉRIEURE DE SOLUBILITE**

(57) Abstract

The invention concerns a heat thickening composition for coating baths comprising at least a heat-sensitive copolymer, characterised in that said copolymer has a comb structure and consists of a polymeric segment called skeleton segment whereto are grafted at least two polymeric lateral segments, identical or different, with either the skeleton segments and/or the lateral segments having a low critical solubility temperature (LCST) ranging between 30 and 80 °C. The invention also concerns a coating bath comprising said composition and their uses for coating paper or cardboard.



(57) Abrégé

La présente invention concerne une composition thermoépaississante pour bains de couchage comprenant au moins un copolymère thermosensible caractérisé en ce que ledit copolymère possède une structure peigne et est constitué d'un segment polymérique dit squelette auquel sont greffés au moins deux segments latéraux polymériques, identiques ou différents, avec soit le segment squelette et/ou les segments latéraux possédant une température critique inférieure de solubilité, LCST, comprise entre 30 et 80 °C. Elle a également pour objet un bain de couchage comprenant ladite composition et vise leurs utilisations pour le couchage du papier et cartons.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION THERMOEPAISSISSANTE POUR BAINS DE COUCHAGE A BASE D'UN COPOLYMERE POSSEDANT UNE TEMPERATURE CRITIQUE INFERIEURE DE SOLUBILITE.

5 La présente invention concerne une nouvelle composition thermoépaississante pour bains de couchage, pouvant se substituer ou s'associer aux additifs épaississants conventionnels mis en œuvre dans ces bains.

10 La présente invention se rapporte plus particulièrement à une nouvelle composition épaississante qui améliore la couverture de la couche de surface des supports cellulotiques et réduit le mottling d'impression.

15 Dans les opérations de couchage conventionnelles, l'hétérogénéité d'épaisseur, inhérente à tout support cellulotique ou carton de même que son caractère poreux et absorbant induisent des défauts de couverture du support par la couche de surface.

 En fait, ces défauts relèvent essentiellement de deux phénomènes distincts.

20 Bien que l'opération de couchage vise à déposer spécifiquement ce bain en surface et à éviter sa pénétration dans le support, on observe également une absorption non négligeable du bain de couchage par le support. Il s'en suit une perte de l'efficacité du couchage puisque, pour atteindre un même niveau de propriété, un poids de couche plus élevé doit être déposé en compensation de la couche absorbée par le support. Les pertes de qualités induites sont des pertes d'opacité, de lissage et/ou de brillance. Cette absorption du bain dans le support est
25 un défaut d'autant plus pénalisant que les poids de couches sont faibles et elle devient donc critique sous le seuil d'un poids de couche de 6g/m² environ.

30 Le second type de défaut correspond à des hétérogénéités dans la structure et la composition de la couche enduite sur le support. Sa manifestation la plus courante et la plus pénalisante est le mottling ou moutonnement de l'impression. Le mottling est un phénomène qui se manifeste au niveau de l'impression de la couche par des fluctuations des rendus d'impression. Ce type de défauts est notamment provoqué par des phénomènes de migration du bain dans le support. Pour un bain ne répondant pas à la présente invention, ces phénomènes

de migration et les défauts qu'ils génèrent sont en particulier provoqués et amplifiés par le séchage de la couche. Ainsi, le chauffage appliqué au niveau de la couche pour la déshydrater a pour effet de diminuer sa viscosité, amplifiant alors d'autant plus les phénomènes de migration.

5 Conventionnellement, les compositions de bain de couchage comprennent outre des charges au moins un agent épaississant qui a pour fonction principale de contrôler précisément la viscosité et la rétention d'eau du bain de couchage. Il s'agit généralement de dérivés de la cellulose comme la carboxyméthylcellulose ou de polymères synthétiques fortement carboxylés alcali-
10 épaississants. Malheureusement, ces composés ont pour inconvénient de présenter une viscosité qui diminue de manière significative à une température supérieure à 45°C. Ils favorisent donc les phénomènes de migration lors de l'opération de déshydratation et ne permettent pas d'éviter la manifestation des défauts évoqués ci-dessus.

15

La présente invention vise donc à proposer une nouvelle composition épaississante pour bains de couchage, utile notamment en ce qu'elle permet d'éviter les phénomènes de migration au séchage et les défauts qui en résultent.

20 Plus précisément, elle propose un nouvel épaississant qui a pour avantage de provoquer une augmentation de la viscosité de la couche appliquée quand elle est séchée, augmentation qui bloque donc les phénomènes de migration. Il en résulte une amélioration de la couverture de la couche de surface du support cellulosique et une réduction significative du mottling d'impression.

25 En conséquence, la présente invention a pour premier objet une composition thermoépaississante à base d'au moins un copolymère thermosensible qui permette de s'affranchir des problèmes évoqués ci-dessus.

30 On entend par copolymère thermosensible, un polymère dont la viscosité en milieu aqueux croît avec la température au-delà d'une température-seuil contrairement aux polymères classiques dont la viscosité diminue continûment avec l'élévation de température.

La présente invention met notamment à profit la faculté de certaines chaînes polymériques hydrosolubles à s'associer localement au-dessus d'une certaine température-seuil. Il s'en suit la formation d'un réseau physique d'une

masse molaire élevée et donc une augmentation de viscosité créant ainsi la propriété thermoépaississante.

Des copolymères de ce type sont notamment déjà connus dans l'industrie pétrolière et plus particulièrement dans le domaine des fluides de forage.

5 Il y est en particulier mis à profit la faculté des chaînes polyoxyalkylènes, hydrosolubles à température ambiante, à devenir hydrophobes à une température dite température critique, supérieure à 100°C.

D'autres polymères, dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose ou éthylhydroxyéthylcellulose possèdent la propriété thermoépaississante recherchée
10 mais sont généralement utilisés comme agents rhéologiques ordinaires. Toutefois, les solutions de ces polymères développent une forte turbidité, au delà de leur température critique, ce qui est caractéristique de la formation d'hétérogénéités de concentration. Or, dans les applications relatives au couchage du papier, pour parvenir à améliorer l'homogénéité de la qualité de la couche, il est nécessaire que
15 l'augmentation de viscosité se produise dans un milieu parfaitement homogène, ce qui rend de tels polymères impropres pour ces applications.

De manière inattendue, les inventeurs ont mis en évidence qu'il était possible de reproduire le phénomène de transition hydrosoluble/hydrophobe évoqué ci-dessus à des concentrations inférieures et ceci pour un domaine de températures
20 bien inférieur à 100°C et donc plus adapté à une utilisation dans l'industrie du couchage du papier.

De plus, les copolymères retenus selon l'invention possèdent la caractéristique d'avoir, en solution, une variation de turbidité presque nulle au delà de la température critique. Cette propriété signifie que les solutions de polymères
25 selon l'invention conservent, dans la gamme de température de leur utilisation, un degré d'homogénéité qui rend possible l'obtention d'une structure plus régulière et plus uniforme des couches papetières.

En conséquence, la présente invention a pour premier objet une
30 composition thermoépaississante pour bains de couchage comprenant au moins un copolymère thermosensible caractérisée en ce que ledit copolymère possède une structure peigne et est constitué d'un segment polymérique dit squelette auquel sont greffés au moins deux segments latéraux polymériques, identiques ou différents,

avec soit le segment squelette ou les segments latéraux possédant une température critique inférieure de solubilité, LCST, comprise entre 30 et 80°C.

Au sens de la présente invention, le terme segment couvre soit un enchaînement linéaire, soit un enchaînement ramifié.

5 Selon une première variante de l'invention c'est le segment polymérique dit squelette qui possède une température critique inférieure de solubilité, LCST, comprise entre 30 et 80°C.

Selon une seconde variante de l'invention qui est la préférée, ce sont les segments latéraux polymériques qui possèdent une température critique inférieure
10 de solubilité, LCST, comprise entre 30 et 80°C.

Enfin, selon une autre variante de l'invention, la composition thermoépaississante revendiquée comprend plusieurs copolymères tels que définis ci-dessus. Ces copolymères y sont agencés entre eux de manière à former une structure réticulée dans laquelle leurs segments polymériques possédant la
15 température critique inférieure de solubilité, LCST, figurent les nœuds de réticulation et au moins une partie de leurs segments ne possédant pas de température critique inférieure de solubilité entre 30 et 80°C établissent des connexions entre lesdits nœuds.

Selon ces variantes, le segment ne possédant pas la LCST requise à
20 savoir comprise entre 30 et 80°C est pour sa part hydrosoluble au moins dans ce domaine de températures.

On peut également envisager dans le cadre de la présente invention que le segment ne présentant pas la LCST comprise entre 30 et 80°C soit néanmoins doté d'une LCST. Toutefois, il est alors nécessaire que dans le domaine de
25 température considéré (30-80°C), ce segment soit hydrosoluble. Ceci sous entend que sa LCST soit supérieure à 80°C.

Plus précisément, les segments polymériques possédant une température critique inférieure de solubilité présentent un caractère hydrosoluble à une température inférieure à leur LCST. Pour ce qui est des segments polymériques
30 ne possédant pas de température critique inférieure de solubilité dans le domaine de températures concerné, ils sont hydrosolubles au moins dans la plage de températures d'utilisation de la composition thermoépaississante, de préférence entre + 10°C à + 100°C.

En ce qui concerne le segment polymérique ne possédant pas de température critique, il s'agit plus préférentiellement d'un polymère de type éthylénique hydrosoluble.

5 Ces polymères hydrosolubles peuvent être issus de la (co)polymérisation de monomères éthyléniques hydrosolubles. Ces monomères peuvent être en particulier de type vinylique, acrylique, styrénique, diénique ou encore de type ester vinylique.

A titre d'exemple de monomères vinyliques, on peut citer l'acide vinyl sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique ou leurs sels.

10 A titre d'exemple de monomères acryliques, on peut citer l'acid (méth)acrylique, les diacides tels que l'acide fumarique, l'acide itaconique, ou leurs sels, l'anhydride maléique, l'acrylamide et ses dérivés tels que l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique ou leurs sels.

15 A titre d'exemple de monomères styréniques, on peut citer l'acide styrène sulfonique, l'acide vinyl benzoïque ou leurs sels.

20 Aux monomères hydrosolubles évoqués ci-dessus, on peut également associer ou leur substituer des monomères hydrophobes dont les motifs, une fois incorporés dans la chaîne polymère, peuvent être transformés, notamment par un traitement chimique tel que l'hydrolyse, en motifs hydrosolubles. Il s'agit par exemple de (méth)acrylate de méthyle, de (méth)acrylate de ter-butyle, de (méth)acrylate de glycidyle et d'acétate de vinyle.

25 Enfin, des monomères organosolubles quelconques peuvent également être utilisés et incorporés dans la chaîne polymère sous forme de motifs hydrophobes. Présents en faibles quantités, dans le segment polymérique, ils permettent de contrôler la solubilité dans l'eau du copolymère correspondant.

30 Bien entendu, les différents monomères sont sélectionnés de manière à ce que le segment polymérique correspondant présente une solubilité en milieu aqueux conforme à l'invention. Cet ajustement des quantités relatives en monomères correspondants relève des compétences de l'homme de l'art.

Sont notamment préférés selon l'invention, les monomères comme l'acide acrylique ou méthacrylique, les acrylamides et leurs dérivés, les acides

fumérique et maléïque et les monomères sulfonés tels que l'acide 2-acrylamide-méthyl-propane sulfonique (AMPS) et ses sels alcalins et le vinylsulfonate.

Plus préférentiellement, ce type de segment polymérique possède un poids moléculaire au moins supérieur à 1 000 et de préférence au moins supérieur à
5 20 000.

D'une manière avantageuse, ces segments polymériques sont issus de la polymérisation de l'acide acrylique (AA) et/ou l'acide 2-acrylamide-méthyl-propane sulfonique (AMPS).

10 En ce qui concerne les segments polymériques possédant une température critique inférieure de solubilité LCST comprise entre 30 et 80°C, ils dérivent de polymères polyoxyalkylène.

Selon un mode préféré de l'invention, le ou les différents motifs oxyalkylène présents dans le polymère polyoxyalkylène possèdent au plus 6 atomes
15 de carbone.

D'une manière préférentielle, les segments présentant une température critique (LCST) sont constitués de motifs oxyéthylène (OE) et/ou de motifs oxypropylène (OP).

Les motifs OE et OP peuvent être agencés dans le segment
20 thermosensible polymérique sous forme statistique, bloc ou séquencée. Le segment thermosensible polymérique peut par exemple présenter une structure étoilée. Il s'avère possible d'ajuster la température critique de solubilité à travers notamment la longueur et la composition de ces segments polymériques. De préférence, les segments présentant une température critique conforme à l'invention sont constitués
25 d'au moins 5 motifs oxyalkylène.

Plus préférentiellement, il s'agit de macromonomères correspondants.

Au sens de la présente invention, un macromonomère désigne une macromolécule portant une ou plusieurs fonctions éthyléniques (co)polymérisables par voie radicalaire.

30 Le greffage des segments polymériques latéraux sur un segment polymérique dit squelette peut être effectué selon des techniques classiques et familières à l'homme de l'art (European Polymer Journal 4, 343 (1968) ; US 3,719,647).

Parmi ces techniques classiques, on peut notamment citer celles dites greffage directe et copolymérisation.

Le greffage direct consiste à (co)polymériser le(s) monomère(s) choisi(s) par voie radicalaire, en présence du polymère sélectionné pour former le squelette du produit final. Si le couple monomère/squelette ainsi que les conditions opératoires sont judicieusement choisis, alors il peut y avoir réaction de transfert entre le macroradical en croissance et le squelette. Cette réaction génère un radical sur le squelette et c'est à partir de ce radical que croît le greffon. Le radical primaire issu de l'amorceur peut également contribuer aux réactions de transfert.

Pour sa part, la copolymérisation met en œuvre dans un premier temps le greffage à l'extrémité du segment thermosensible d'une fonction (co)polymérisable par voie radicalaire. Ce greffage peut être réalisé par des méthodes usuelles de chimie organique. Puis, dans un second temps, le macromonomère ainsi obtenu est copolymérisé avec le monomère choisi pour former le squelette et on obtient un copolymère dit "peigne".

Il est évident pour l'homme de l'art que lorsqu'on copolymérise un macromonomère et un monomère choisis de telle sorte que ces deux espèces s'associent fortement par liaisons hydrogène, alors il y a simultanément greffage direct sur le segment polymérique du macromonomère et incorporation de ce macromonomère dans la chaîne copolymère par simple copolymérisation de son extrémité (co)polymérisable. Dans ce cas, la structure obtenue est sensiblement plus branchée ou même réticulée que dans les deux cas précédents.

De préférence, le copolymère comprend 0,1% à 50 % molaire et de préférence 0,1 à 5,0 % molaire de segments polymériques possédant une température critique inférieure de solubilité (LCST) comprise entre 30 et 80°C.

En solution, les copolymères de l'invention présentent avantageusement une variation faible de turbidité en fonction de la température, ce qui les distingue des autres polymères ayant le caractère thermoépaississant.

De préférence, en solution aqueuse, les polymères selon l'invention présentent une variation de turbidité insensible telle qu'à une concentration égale à 2 %, la variation d'absorbance de la solution mesurée avec un turbidimètre (662

Photometer de marque Metrohm) est inférieure à 0,1 dans la gamme de température comprise entre 20 et 60°C.

Conviennent tout particulièrement à l'invention, les compositions thermoépaississantes comprenant au moins :

- Un copolymère préparé à partir de macromonomère tri-blocs POE-POP-POE et d'acide acrylique (pourcentages molaires respectifs : 2,3 %, 97,7 %), de préférence par greffage direct,

- Un copolymère préparé à partir de macromonomère de tri-blocs POE-POP-POE et d'acide acrylique (% molaires respectifs : 1,6 %, 98,4 %), de préférence par copolymérisation,

- Un copolymère préparé à partir de macromonomère de tri-blocs POE-POP-POE et d'acide acrylique (% molaires respectifs : 3 %, 97 %), de préférence par copolymérisation, et/ou

- Un copolymère préparé à partir de macromonomère de tri-blocs POE-POP-POE et d'acide acrylique (% molaires respectifs : 2 %, 98 %), de préférence par copolymérisation.

Les compositions selon l'invention sont particulièrement utiles à titre d'agent épaississant dans l'industrie du couchage de papier et plus particulièrement à titre d'agent améliorant l'homogénéité et la qualité de la couverture de couche.

De préférence, elles sont introduites dans le bain de couchage à des taux de l'ordre de 0,1 à 3 parties en poids exprimés pour 100 parties de charges.

Cette composition peut être mélangée aux autres composants classiquement mis en œuvre dans les bains de couchage.

Ces composants incluent des charges de types pigments. Il s'agit de pigments minéraux comme le kaolin, le blanc satin, le carbonate de calcium, le talc, l'oxyde de titane ou des pigments dits plastiques. Il peut également s'agir de liants de type latex, à raison de 3 à 50 parties en poids sec pour 100 parties de pigments.

Bien entendu, cette composition de bain de couchage peut comprendre d'autres agents annexes de type agents glissants comme les stéarates, agents insolubilisants, agents colorants, agents azurants optiques, supports d'azurant comme l'acool polyvinylique, séquestrants, biocides, agents antimousse, etc...

Généralement, la composition de bain de couchage comprend 40 à 75 % en poids d'extrait sec et poss`de un pH compris entre 6 et 10.

Les couches sont enduites à la surface d'un support cellulosique selon des techniques d'enduction conventionnelles.

5 De manière avantageuse, la présence d'au moins un copolymère tel qu défini ci-dessus dans le bain de couchage permet d'améliorer l'homogénéité de couverture de couche. Le copolymère contribue à l'optimisation de l'immobilisation de la couche papetière et donc permet de s'opposer efficacement aux migrations survenant généralement lors du séchage de la couche papetière. Il en résulte une
10 amélioration significative des qualités d'impression des couches papetières.

On observe ainsi simultanément une meilleure homogénéité de la structure de couche, des propriétés d'étalement de couche supérieures et un blocage des migrations des constituants de ladite couche. Ceci se traduit par une impression plus homogène et une prise d'encre plus rapide.

15 L'amélioration simultanée de l'homogénéité de couche et le blocage de migration obtenue selon la présente invention rend ainsi particulièrement intéressantes les compositions thermoépaississantes revendiquées au regard de la méthylcellulose qui ne permet pas d'améliorer simultanément ces deux points.

20 La présente invention a également pour objet un bain de couchage pour le couchage des papiers et/ou des cartons comprenant au moins une composition thermoépaississante selon l'invention.

Elle se rapporte également à l'utilisation d'une composition thermoépaississante telle que définie ci-dessus dans un bain de couchage ou d'un
25 bain de couchage conforme à l'invention pour obtenir une meilleure couverture de couche, améliorer la couverture de couche pour le couchage de papiers et cartons à poids de couche faible et/ou améliorer le lissé, l'opacité et/ou la brillance des papiers et cartons couchés à poids de couche faible.

Au sens de l'invention on entend par des papiers ou cartons couchés à
30 poids de couche faible, des papiers ou cartons enduits d'un couchage inférieur ou égal à 6 g/m².

La présente invention vise également une utilisation d'une composition thermoépaississante conforme à l'invention dans un bain de couchage ou d'un bain de couchage selon l'invention pour réduire et/ou éviter le moutonnement de l'impression.

5

Les exemples et figures soumis ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

FIGURES

10 figure 1 : Evolution de la turbidité d'un copolymère selon l'invention et d'un témoin (méthylcellulose) en fonction de la température.

figure 2 :

15 Evolution de la viscosité d'un bain de couchage comprenant une composition thermoépaississante selon l'invention (copolymère 1) en fonction de la température et pour une contrainte imposée constante.

figure 3 :

20 Evolution de la viscosité d'un bain de couchage comprenant une composition thermoépaississante selon l'invention (copolymère 2a) en fonction de la température et pour une contrainte imposée constante.

figure 4 :

25 Evolution de la viscosité d'un bain de couchage comprenant une composition thermoépaississante selon l'invention (copolymère 2b) en fonction de la température et pour une contrainte imposée constante.

figure 5 :

30 Evolution de la viscosité d'un bain de couchage comprenant une composition thermoépaississante selon l'invention (copolymère 3) en fonction de la température et pour une contrainte imposée constante.

figure 6 :

Evolution du phénomène de migration survenant lors de la dépose et du séchage d'une couche papetière, en présence et en absence d'une composition thermoépaississante selon l'invention.

5

EXEMPLE 1

Préparation d'un copolymère à STRUCTURE "RAMIFIEE" par greffage direct de PAA sur un copolymère tri-blocs POE-POP-POE :

10 - **Copolymère 1 :**

On introduit successivement l'AIBN® azobisisobutyronitrile (0,030 g, $0,2 \cdot 10^{-3}$ moles), l'acide acrylique (6 g, $8,33 \cdot 10^{-2}$ moles) et le Pluronic PE6400® (masse molaire moyenne en nombre : environ 3 000 ; pourcentage massique de motifs OE : 40 % ; LCST : environ 69°C) commercialisé par BASF (6 g, 0,002 moles) dans un tube qui est ensuite placé dans un four dont la température est maintenue à 70°C. Après 12 h, on solubilise progressivement le polymère dans de l'eau basique (soude : 3,4 g ; eau : 276 g).

15

EXEMPLE 2

20 **Préparation de macromonomères :**

- **Macromonomère 1 :**

La synthèse est réalisée sous azote. Dans un ballon tricolis 100 ml surmonté d'un réfrigérant et plongé dans un bain d'huile chauffant sont introduits le Pluronic PE6400® (100 g, 0,033 moles) et l'anhydride maléique (3,596 g, 0,0366 moles). La température est portée de 25°C à 60°C en 20 mn, maintenue à 60°C pendant 15 mn puis augmentée à 140°C et maintenue pendant 12 h. Le macromonomère est ensuite utilisé tel quel.

25

30 - **Macromonomère 2 :**

La synthèse est réalisée sous azote. Dans un ballon tricolis 100ml surmonté d'un réfrigérant et plongé dans un bain d'huile chauffant sont introduits l'Antarox E-400 (commercialisé par RHODIA) (masse molaire moyenne en nombre : environ 3 200 ;

pourcentage massique de motifs OE : 39 % ; LCST : environ 55°C) (100 g, 0,031 moles) et l'anhydride maléique (3,37 g, 0,0343 moles). La température est portée de 25°C à 60°C en 20 mn, maintenue à 60°C pendant 15 mn puis augmentée à 140°C et maintenue pendant 12 h. Le macromonomère est ensuite
5 utilisé tel quel.

EXEMPLE 3

Synthèse de copolymères à structure peigne :

10 - Copolymère 2 (à partir du macromonomère 1 : 1,6 % molaire) :

La synthèse est réalisée sous azote.

Dans un réacteur verré de 1l, surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation magnétique ou mécanique ainsi que d'une sonde de température, sont
15 successivement introduits :

- 11,8 g de macromonomère 1 ($3,8 \cdot 10^{-3}$ moles)
- 480 g d'eau
- 0,0415 g de peroxodisulfate d'ammonium.

La température est amenée de 25°C à 40°C en 20 mn, puis à 45°C en 10 mn. Elle
20 est ensuite maintenue à 45°C. L'acide acrylique (17,346 g, 0,241 moles) et l'acide ascorbique (0,0166 g) sont introduits séparément en continu sur 5 h, tandis que la température est maintenue à 45°C pendant 14 h au total.

Le complexe formé au cours de la polymérisation est ensuite séparé de la phase aqueuse, redissout dans de l'eau basique (pH : environ 8,4 ; concentration
25 massique : environ 8,0 %).

- Copolymère 3 (à partir du macromonomère 2 : 3% molaire) :

La synthèse est réalisée sous azote.

30 Dans un réacteur verré de 1l surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation, magnétique ou mécanique ainsi que d'une sonde de température, sont successivement introduits :

- 30 g de macromonomère 2 ($9,1 \cdot 10^{-3}$ moles)

- 381 g d'eau
- 0,0384 g de peroxodisulfate d'ammonium.

La température est amenée de 25°C à 40°C en 20 mn, puis à 45°C en 10 mn. Elle est ensuite maintenue à 45°C. L'acide acrylique (21,164 g, 0,294 moles) et l'acide ascorbique (0,0153 g) sont introduits séparément en continu sur 5 h, tandis que la

température est maintenue à 45°C pendant 14 h au total.
Le complexe formé au cours de la polymérisation est ensuite séparé de la phase aqueuse, redissout dans de l'eau basique (pH : environ 8 ; concentration massique : environ 15,5 %).

10

Copolymère 4 (à partir du macromonomère 2 : 2 % molaire) :

La synthèse est réalisée sous azote.

Dans un réacteur verré de 1 l surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation, magnétique ou mécanique, ainsi que d'une sonde de température, sont successivement introduits :

- 19,67 g de macromonomère 2, soit $5,96 \cdot 10^{-3}$ moles,
- 395 g d'eau,
- 0,12 g de peroxodisulfate d'ammonium.

La température est amenée de 25°C à 40°C en 20 mn, puis à 45°C en 10 mn. Elle est ensuite maintenue à 45°C. Une solution d'acide acrylique (21 g, soit 0,292 moles d'acide acrylique dans 5 g, d'eau plus 4,2 g d'une solution de soude à 5 mol/l) est introduite en continu sur 5h.

L'introduction d'une seconde solution (0,0493 g d'acide ascorbique dans 60 g d'eau) est déclenchée en même temps ; cette solution est introduite de façon continue sur 8 h.

La température est maintenue à 45°C pendant 14 h au total.

Le complexe formé au cours de la polymérisation est ensuite séparé de la phase aqueuse, redissout dans de l'eau (pH env. 7 ; concentration massique : 6,13 %).

EXEMPLE 4**Utilisation d'une composition selon l'invention pour épaissir un bain d couchage.**

5

Dans cet exemple, des bains de couchage sont préparés selon une même formulation dans laquelle on change la nature de l'épaississant, d'un essai à l'autre. La formulation de couchage utilisée est une formulation typique de couche supérieure de papier sans bois comprenant :

10

parties

- carbonate de calcium 75
- kaolin 25
- latex liant 11
- APV (Rhodoviol 4/20)[®] 0.5

15

(alcool polyvinylique commercialisé par Rhône-Poulenc ; masse molaire moyenne en masse : environ 25 000 ; taux d'hydrolyse : environ 99 %)

- épaississant variable (se reporter aux tableaux)

20

Les différents épaississants testés sont

- une carboxyméthylcellulose (Finnfix FF30[®], commercialisée par METSASERLA), qui est un liant actuellement mis en œuvre par les papetiers pour minimiser le phénomène de "mottling". Cet épaississant est pris comme

25

témoin : témoin 1.

- une méthylcellulose (MC2000[®] commercialisée par Aqualon/Hercules) : témoin 2. Cette cellulose modifiée, qui entre dans la composition de certaines peintures, possède des propriétés thermoépaississantes. Contrairement aux copolymères selon l'invention, elle manifeste un fort blanchiment en solution au passage de la LCST.

30

- le copolymère 1 fabriqué suivant le procédé de synthèse décrit dans l'exemple 1.

- un premier copolymère 2 dit 2a fabriqué suivant le procédé de synthèse décrit dans l'exemple 3.

- un second copolymère 2 dit 2b fabriqué suivant le procédé de synthèse décrit dans l'exemple 3.

5 - le copolymère 3 fabriqué suivant le procédé de synthèse décrit dans l'exemple 3.

En solution, les copolymères de l'invention présentent une variation faible de turbidité en fonction de la température, ce qui les distingue des autres polymères ayant le caractère thermoépaississant mais manifestant une forte turbidité au passage de la LCST. Cette propriété est illustrée sur la figure 1, où est portée l'évolution de la turbidité du copolymère 3 et du témoin 2 (méthylcellulose) en fonction de la température. Les mesures sont réalisées avec un turbidimètre (662 Photometer de marque Metrohm) en mode "absorbance" sur des solutions aqueuses à 2 % dont la température est réglée entre 20 et 60°C à l'aide d'un bain thermostaté.

La viscosité des bains est mesurée sur un rhéomètre (Carri-med CSL100 fabriqué par TA Instruments) en mode écoulement. La viscosité est enregistrée en fonction de la température, en maintenant constante la contrainte imposée. Les résultats sont présentés dans les figures 2 à 5 où sont portées les mesures relatives aux bains dont les caractéristiques sont données dans les tableaux 1 à 4. Pour les figures 4 et 5, la contrainte imposée varie d'un échantillon à l'autre. Elle est ajustée pour chacun d'entre eux de telle sorte que l'écoulement à 20°C se fasse à un gradient de 10 s⁻¹, pour permettre une comparaison directe de la viscosité des bains de couchage à cette température.

Les figures 2 à 5 font clairement ressortir le caractère thermoépaississant des copolymères 1, 2 et 3. Cette propriété est conservée dans le cas d'un mélange du copolymère avec de la carboxyméthylcellulose. Le témoin 2 est également thermoépaississant, seule sa variante de turbidité avec la température le distingue, en termes de propriétés, des copolymères selon l'invention.

Les bains de couchage sont déposés sur un papier sans bois pré-couché (LEYKAM PM9, 105 g/m²) avec une machine de laboratoire à lame de marque EUCLID TOOL®.

La quantité de bain déposée correspond à un poids de couche indiqué
5 dans les tableaux.

Pour que les essais de couchages soient plus représentatifs des conditions que l'on trouve à l'échelle industrielle, et pour que le séchage s'effectue à haute température afin de révéler les propriétés thermoépaississantes des
10 copolymères selon l'invention, un séchage instantané de la couche est réalisé directement après la dépose. A cet effet, un décapeur thermique est installé immédiatement à la sortie de la lame, assurant un séchage convectif de la couche par un flux d'air chauffé à environ T=150°C.

15 La qualité de l'homogénéité de la couverture de couche est jugée par un test de "mottling". Les impressions sont réalisées sur une presse de laboratoire Prüfbau®. Les conditions d'impression sont celles, reconnues par les hommes de l'art pour juger de l'hétérogénéité du rendu d'impression ou "mottling".

Une bande de papier est imprimée avec une molette métallique couverte
20 d'un film d'encre. Après un temps d'une seconde, pendant lequel le papier fixe une certaine quantité d'encre, l'encre non fixée est éliminée en effectuant une contre-impression : la surface imprimée est essuyée avec une molette métallique revêtue de caoutchouc. Cette opération d'essuyage est répétée 3 fois de manière à bien éliminer l'encre non fixée. L'impression et les contre-impressions sont réalisées à
25 une vitesse de 0,5 m/s sous une pression de 800 kN/cm.

Idéalement, l'impression doit conduire à une couleur unie répartie de façon homogène sur le papier. Si ce n'est pas le cas, il y a des hétérogénéités de couleur, le "mottling", que l'on attribue à une irrégularité dans la structure de la couche (au sens large). Les polymères selon l'invention ont une action sur
30 l'homogénéité de la couche. C'est pourquoi, leur effet est donc jugé selon le critère de "mottling".

L'évaluation est faite selon les pratiques de la profession. Elle consiste à porter un jugement sur l'homogénéité de la coloration d'impression déterminée par

observation visuelle. Une note est attribuée sur une échelle de 0 à 5, 0 étant attribué à une impression complètement homogène, et 5 à une impression présentant des fluctuations de couleur très importantes. Un panel de 5 personnes procède à la notation ; les valeurs indiquées dans les tableaux 1 à 4 sont la moyenne arithmétique des résultats. Dans ce contexte, les résultats doivent être comparés au sein d'une même série (chaque série fait l'objet d'un tableau séparé) en prenant pour référence la valeur du bain témoin (témoin 1).

Les notes de "mottling", en fonction de la nature de l'épaississant, sont reportées dans les tableaux 1 à 4 figurant ci-après.

Epaississant	témoin 1	copolymère 1	copolymère 1 + épaississant
Nature	CMC	PAA-g-(POE/POP/POE)	PAA-g-(POE/POP/POE) +CMC
Fraction molaire des greffons	-	2,3 %	2,3 % + 0 %
Quantité d'épaississant	0,7 parts	2 parts	1 + 0,7
Extrait sec du bain	64,8 %	54,7 %	57,3 %
Poids de la couche	5,5 g/m ²	4,5 g/m ²	6,5 g/m ²
Note de "mottling" (1s)	2	1	0,2

Tableau 1

Epaississant	témoin 1	témoin 2	copolymère 2a
Nature	CMC	MC	PAA-g-(POE/POP/POE)
Fraction molaire des greffons	-	-	1,8 %
Quantité d'épaississant	0,7 parts	0,4 parts	1 part
Extrait sec du bain	63,3 %	63,3 %	63,3 %
Poids de la couche	7,0 g/m ²	10 g/m ²	8,5 g/m ²
Note de "mottling" (1s)	2,6	1,9	0,8

Tableau 2

Epaississant	témoin 1	copolymère 2b	copolymère 2b
Nature	CMC	PAA-g-(POE/POP/POE)	PAA-g-(POE/POP/POE)
Fraction molaire des greffons	-	1,8 %	1,8 %
Quantité d'épaississant	0,7 parts	0,9 part	0,7 part
Extrait sec du bain	64 %	64 %	64 %
Poids de la couche	6,5 g/m ²	4,5 g/m ²	5,0 g/m ²
Note d "mottling" (1s)	4	2,4	2,6

Tableau 3

Epaississant	témoin 1	copolymère 3	copolymère 3
Nature	CMC	PAA-g-(POE/POP)	PAA-g-(POE/POP)
Fraction molaire des greffons	-	3 %	3 %
Quantité d'épaississant	0,7 parts	0,7 part	1 part
Extrait sec du bain	66 %	66 %	66 %
Poids de la couche	5,5 g/m ²	7,4 g/m ²	6,7 g/m ²
Note d "mottling" (1s)	1,2	0,4	0,6

Tableau 4

- Les copolymères 1, 2 et 3, introduits dans des bains de couchage dont la formule est donnée ci-dessus, conduisent à des couches papetières dont les propriétés d'impression sont meilleures, vis-à-vis du critère de "mottling", que celles obtenues en utilisant de la carboxyméthylcellulose.

5 - Le copolymère 1 peut être utilisé en association avec de la carboxyméthylcellulose et conduire à une amélioration des propriétés d'impression, vis-à-vis du critère de "mottling".

10 - Les copolymères 2 et 3 conduisent à une amélioration des propriétés d'impression, vis-à-vis du critère de "mottling", pour des taux massiques inférieurs ou égaux à 1 part (valeur rapportée à 100 parts de pigments)

15 - Les résultats obtenus avec les copolymères de l'invention sont meilleurs vis-à-vis du critère de "mottling" qu'avec de la méthylcellulose, qui possède la propriété d'augmentation de la viscosité avec la température mais pas celle d'une turbidité constante avec la température.

EXEMPLE 5

Utilisation d'une composition selon l'invention pour améliorer les propriétés d'étalement et d'homogénéité d'une couche papetière.

20 Dans cet exemple, on fabrique des papiers multicouchés ayant la structure suivante. Sur un support LEYKAM PM9 précouché de grammage 105 g/m², on dépose deux couches supplémentaires :

25 - une couche A riche en amidon, dans laquelle on ajoute le copolymère 4 à titre de polymère thermoépaississant selon l'invention,

30 - une couche B dont la formule est représentative d'une couche supérieure de papier sans bois.

On compare les résultats obtenus avec ceux d'un témoin dans lequel le polymère thermoépaississant n'a pas été introduit dans la composition de la couche A.

La dépose des couches est effectuée avec un CLC6000 à la vitesse de 1200 m/min. Le poids de chaque couche (A ou B) est de 11 g/m². Le papier est

chauffé préalablement à la dépose du bain de couchage. La distance entre le séchoir et la tête de couchage est de 1m.

Les mesures effectuées pour caractériser les papiers couchés sont des
5 mesures de brillance, de vitesse de prise d'encre. Cette dernière grandeur est
obtenue par un test de maculage : plus la quantité d'encre transférée sur la
macule est élevée, plus la prise d'encre est faible. L'homogénéité de la vitesse
de prise d'encre est estimée en effectuant un aplat avec de l'encre
Porométrie.

10

Le tableau 5 ci-après rend compte de la composition des couches
testées et des résultats obtenus :

TABLEAU 5

Essai	Bain témoin sans T.E.	Bain avec T.E.
Composition de la couche (A)		
Carbonate grossier (Carbital 60, Omya)	100	100
Rhodoviol 4/20 (Rhodia)	0,5	0,5
Azurant optique (Blancophor, Bayer)	0,5	0,5
Amidon (Perfectamyl 4692)	9	9
Rhodopas SB 083 ^{''}	4,5	4,5
Copolymère 4	0	1
Extrait sec (%)	65	65
PH	8,5	8,5
Conditions de couchage de la couche (A)		
Machine de couchage	CLC 6000	CLC 6000
Vitesse de couchage (m/mn)	1200	1200
Grammage (g/m ²)	11	11

Composition de la couche (B)		
Kaolin (ECC)	50	50
Carbonate fin (Carbital 90, Omya)	50	50
Rhodoviol 4/20	1	1
CMC fluide (CMC FF5 Finnfix)	1	1
Rhodopas SB 083	10	10
Extrait sec (%)	65	65
PH	8,5	8,5
Conditions de couchage de la couche (B)		
Machine de couchage	CLC 6000*	CLC 6000*
Vitesse de couchage (m/mn)	1200	1200
Grammage (g/m ²)	11	11

*CLC6000 est une machine de couchage grande vitesse de la société « Sensor et Simulation »

^{''} Il s'agit d'un latex styrène butadiène carboxylé.

Caractéristique des papiers		
Etat de surface		
Brillance vierge à 75 ° (%)	56	65
Prise d'encre		
Maculage de l'encre Huber 520068		
30s	0,72	0,47
60s	0,41	0,25
90s	0,26	0,15
120s	0,14	0,09
Homogénéité d'impression		
Mottling encre porométrique Lorilleux	mauvais	excellent

On constate que le polymère thermoépaississant selon l'invention, introduit dans la couche (A) a une influence sensible sur les propriétés de la

5 couche supérieure :

- la brillance en est plus élevée
- la prise d'encre est plus grande
- l'homogénéité de la couche est meilleure

10 La structure de la couche (A) peut être contrôlée par l'emploi de polymères thermoépaississants selon l'invention. L'effet se répercute sur les propriétés de la couche supérieure (B) -selon un mécanisme qui fait intervenir les conditions de dépose et le séchage - avec pour conséquence une

15 amélioration des propriétés d'étalement, une diminution des migrations des différents constituants à l'intérieur de la couche, une meilleure homogénéité de la structure (ces trois propriétés étant estimées respectivement par les mesures de brillance, de prise d'encre et d'homogénéité de l'impression).

EXEMPLE 6

Utilisation d polymères thermoépaississants selon l'invention pour limiter les phénomènes de migration qui se produisent lors de la dépose puis du séchage d'une couche papetière.

5

Dans cet exemple, on fabrique des papiers multicouchés ayant la structure suivante. Sur un support LEYKAM PM9 précouché de grammage 105 g/m², on dépose deux couches supplémentaires :

10

- une couche A riche en amidon contenant le copolymère 4 à titre de polymère thermoépaississant selon l'invention,
- une couche B dont la formule est représentative d'une couche supérieure de papier sans bois. On compare une formule de couche contenant le thermoépaississant selon l'invention à une formule témoin, sans le thermoépaississant.

15

L'amidon contenu dans la couche A se mélange avec les constituants de la couche supérieure (B) lorsque cette dernière est déposée puis séchée. Pour quantifier la diminution de ce phénomène lorsqu'un thermoépaississant est employé dans la couche B, on fabrique différentes couches A, avec des
20 taux variables d'amidon. On révèle la quantité d'amidon qui migre de la couche A vers la couche B en appliquant sur le papier couché une solution d'iode à 5.5 10⁻³ mol/l avec une tige filetée (Tige filetée 1 qui dépose un film de 6 microns). L'iode se teinte au contact de l'amidon présent en surface du papier. L'intensité de cette coloration est obtenue par une mesure de réflectance à la
25 longueur d'onde de 540 nm). Plus la valeur obtenue est faible (plus la couleur est foncée), plus on détecte une quantité importante d'amidon.

30

La dépose des couches est effectuée avec une tige filetée sur un support chauffé à 150°C et isolé par du papier buvard. Le couchage des couches A et B est effectué avec une tige filetée et un grammage de 11 à 12 g/m², pour la couche A et 10 g/m² pour la couche B. L'extrait sec de couchage est de 52%.

Le tableau 6 ci-après rend compte des spécificités retenues pour chaque essai et le tableau 7 des résultats obtenus.

TABLEAU 6

Essai	Bain à 3 P. d'amidon	Bain à 6 P. d'amidon	Bain à 9 P. d'amidon
Composition de la couche (A)			
Carbonate grossier (Carbital 60, Omya)	100	100	100
Rhodoviol 4/20 (Rhodia)	0,5	0,5	0,5
Azurant optique (Blancophor, Bayer)	0,5	0,5	0,5
Amidon (Perfectamyl 4692)	3	6	9
Rhodopas SB 083	7,5	6	4,5
Copolymère 4	1	1	1
Extrait sec (%)	52	52	52
pH	8,5	8,5	8,5
Rapport (Viscosité à 60°C)/(Viscosité à 25°C)	X 25	X 60	X 80

Composition de la couche (B)	Bain témoin sans T.E.	Bain avec T.E.
Kaolin (ECC)	50	50
Carbonate fin (Carbital 90, Omya)	50	50
Rhodoviol 4/20	1	1
CMC fluide (CMC FF5 Finnfix)	1	1
Rhodopas SB 083	10	10
Copolymère 4	0	1
Extrait sec (%)	52	52
pH	8,5	8,5
Rapport (Viscosité à 60°C)/(Viscosité à 25°C)	X 0.25*	X 140

* valeur typique obtenue dans des conditions similaires sur d'autres bains que le « Bain témoin sans T.E » de l'exemple

La révélation de l'amidon (avec de l'iod) n surface des papiers sur lesquels ont été déposées les deux couches (A) et (B) conduit aux résultats suivants (exprimés en unités de réflectance à 540 nm) :

5

TABLEAU 7

		Composition de la couche (B)	
		Sans thermoépaiss.	Avec thermoépaiss.
Quantité d'amidon dans la couche (A)	3 p.	64,5	75,1
	6 p.	50,9	62,5
	9 p.	47,1	58,6

Ces résultats sont également illustrés par la figure 6.

10

Le test pratiqué révèle sensiblement moins d'amidon dans les couches supérieures du papier quand du polymère thermoépaississant selon l'invention est ajouté à la couche (B). On peut estimer à 3 parties la quantité d'amidon que l'on peut ajouter en pré-couche. Grâce à l'emploi de thermoépaississant selon l'invention, les migrations qui contribuent à mélanger les constituants des couches (A) et (B) sont limitées et cet excès d'amidon n'a pas d'influence sur les propriétés de la couche supérieure.

15

20

L'emploi de thermoépaississant procure donc un avantage économique, car on peut diminuer le coût de la couche (A) en y mettant plus d'amidon et moins de latex.

REVENDEICATIONS

1. Composition thermoépaississante pour bains de couchage comprenant au moins un copolymère thermosensible caractérisée en ce que ledit copolymère possède une structure peigne et est constitué d'un segment polymérique dit squelette auquel sont greffés au moins deux segments latéraux polymériques, identiques ou différents, avec soit le segment squelette ou les segments latéraux possédant une température critique inférieure de solubilité, LCST, comprise entre 30 et 80°C.

2. Composition thermoépaississante selon la revendication 1 caractérisée en ce que le squelette polymérique possède la température critique inférieure de solubilité, LCST, comprise entre 30 et 80°C.

3. Composition thermoépaississante selon la revendication 1 caractérisée en ce que les segments latéraux polymériques possèdent la température critique inférieure de solubilité, LCST, comprise entre 30 et 80°C.

4. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce qu'elle comprend plusieurs copolymères agencés entre eux de manière à former une structure réticulée dans laquelle leurs segments polymériques possédant la température critique inférieure de solubilité, LCST, figurent les nœuds de réticulation et au moins une partie de leurs segments ne possédant pas de température critique inférieure de solubilité entre 30°C et 80°C établissent les connexions entre lesdits nœuds.

5. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications 1, 2, 3 ou 4 caractérisée en ce que les segments ne possédant pas la température critique inférieure de solubilité comprise entre 30°C et 80°C sont hydrosolubles dans au moins ce domaine de température.

6. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les segments polymériques ne possédant pas de température critique inférieure de solubilité sont hydrosolubles dans la plage de température d'utilisation de ladite composition thermoépaississante.

7. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le segment polymérique ne possédant pas de température critique est un polymère de type éthylénique hydrosoluble.

8. Composition thermoépaississante selon la revendication 7 caractérisée en ce que ledit polymère dérive de la (co)polymérisation de monomères éthyléniques hydrosolubles de type vinylique, acrylique, styrénique, diénique et/ou de type ester vinylique.

5 9. Composition thermoépaississante selon la revendication 7 ou 8 caractérisée en ce que les monomères sont choisis parmi l'acide (méth)acrylique, les diacides tels que l'acide fumarique, l'acide itaconique ou leurs sels, l'anhydride maléique, l'acrylamide et ses dérivés tels que l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique ou leurs sels, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinyl benzoïque ou leurs
10 sels, l'acide vinylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique ou leurs sels.

10. Composition thermoépaississante selon la revendication 9 caractérisée en ce que les monomères sont l'acide acrylique ou méthacrylique, les acrylamides et leurs dérivés, les acides fumarique et maléïque et les monomères sulfonés tels que l'acide 2-acrylamide-méthyl-propane sulfonique (AMPS) et s s
15 sels alcalins et le vinylsulfonate.

11. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications 7 à 10 caractérisée en ce que les segments polymériques possèdent un poids moléculaire au moins supérieur à 1.000 et de préférence au moins supérieur à 20.000.

20 12. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisée en ce que les segments polymériques sont issues de la polymérisation de l'acide acrylique (AA) et/ou l'acide 2-acrylamide-méthyl-propane sulfonique (AMPS).

25 13. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les segments polymériques possédant une température critique inférieure de solubilité LCST comprise entre 30 et 80°C dérivent de polymères polyoxyalkylène.

30 14. Composition thermoépaississante selon la revendication 13 caractérisée en ce que le ou les différents motifs oxyalkylène présents dans le polyoxyalkylène possèdent au plus 6 atomes de carbone.

15. Composition thermoépaississante selon la revendication 13 ou 14 caractérisée en ce que les segments polymériques possédant une température

critique inférieure de solubilité sont constitués de motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP).

16. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications 13 à 15 caractérisée en ce que les segments possédant une température critique inférieure de solubilité sont constitués d'au moins 5 motifs oxyalkylène.

17. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le copolymère comprend 0,1% à 50 % molaire de segments polymériques possédant une température critique inférieure de solubilité (LCST) comprise entre 30 et 80°C.

18. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le copolymère comprend 0,1% à 5 % molaire de segments polymériques possédant une température critique inférieure de solubilité (LCST) comprise entre 30 et 80°C.

19. Composition thermoépaississante selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le copolymère est choisi parmi :

- Un copolymère préparé à partir de macromonomères tri-blocs POE-POP-POE et d'acide acrylique (pourcentages molaires respectifs : 2,3 %, 97,7 %),

- Un copolymère préparé à partir de macromonomère de tri-blocs POE-POP-POE et d'acide acrylique (% molaires respectifs : 1,6 %, 98,4 %),

- Un copolymère préparé à partir de macromonomère de tri-blocs POE-POP-POE et d'acide acrylique (% molaires respectifs : 3 %, 97 %), et

- Un copolymère préparé à partir de macromonomère de tri-blocs POE-POP-POE et d'acide acrylique (% molaires respectifs : 2 %, 98 %), de préférence par copolymérisation.

20. Bain de couchage pour le couchage des papiers et/ou des cartons comprenant au moins une composition thermoépaississante selon l'une des revendications 1 à 18.

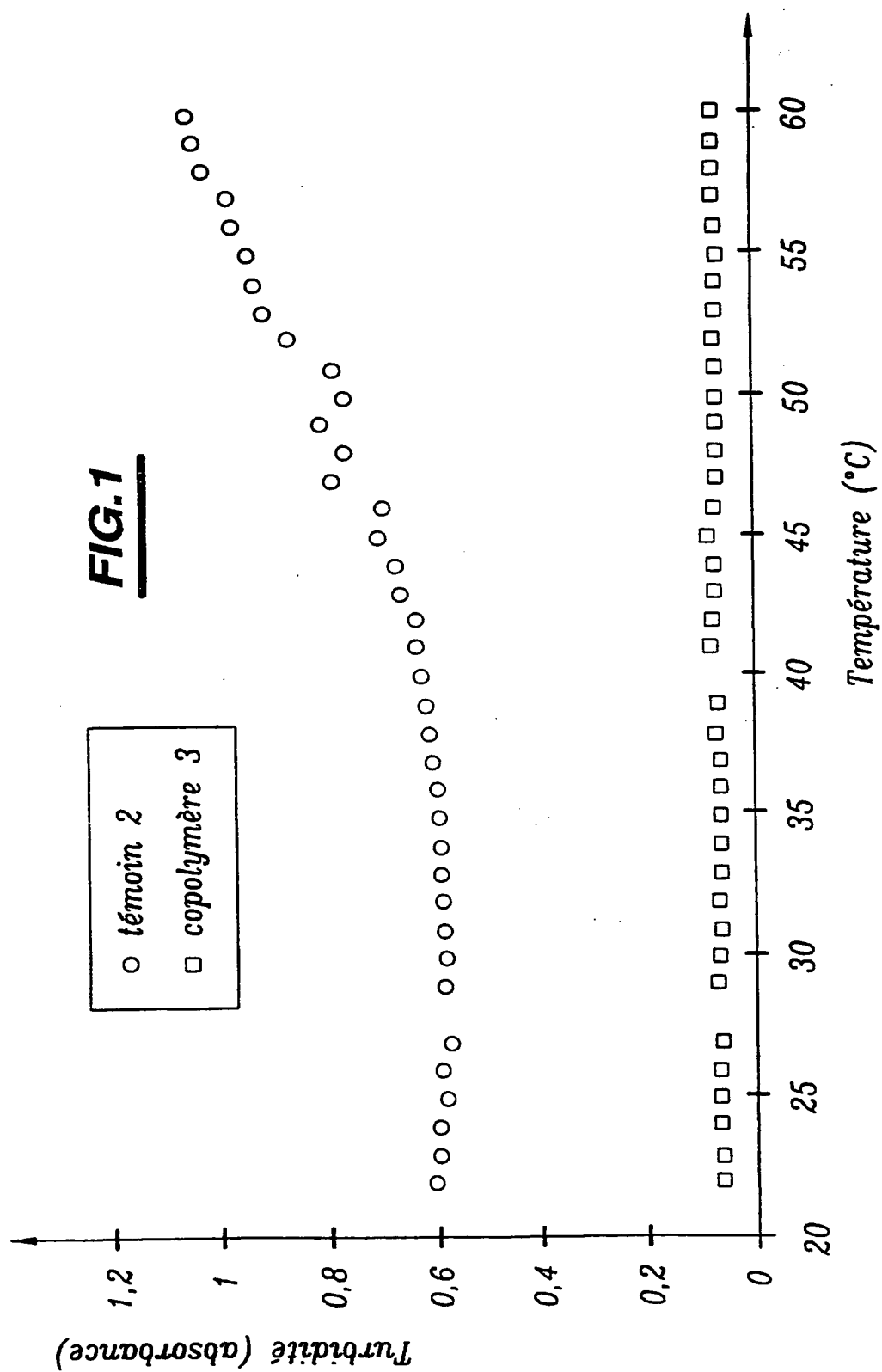
21. Utilisation d'une composition thermoépaississante ou selon l'une des revendications 1 à 19 ou d'un bain de couchage selon la revendication 20 pour obtenir une meilleure couverture de couche pour le couchage de papiers et cartons.

22. Utilisation d'une composition thermoépaississante selon l'une des revendications 1 à 19 ou d'un bain de couchage selon la revendication 20 pour

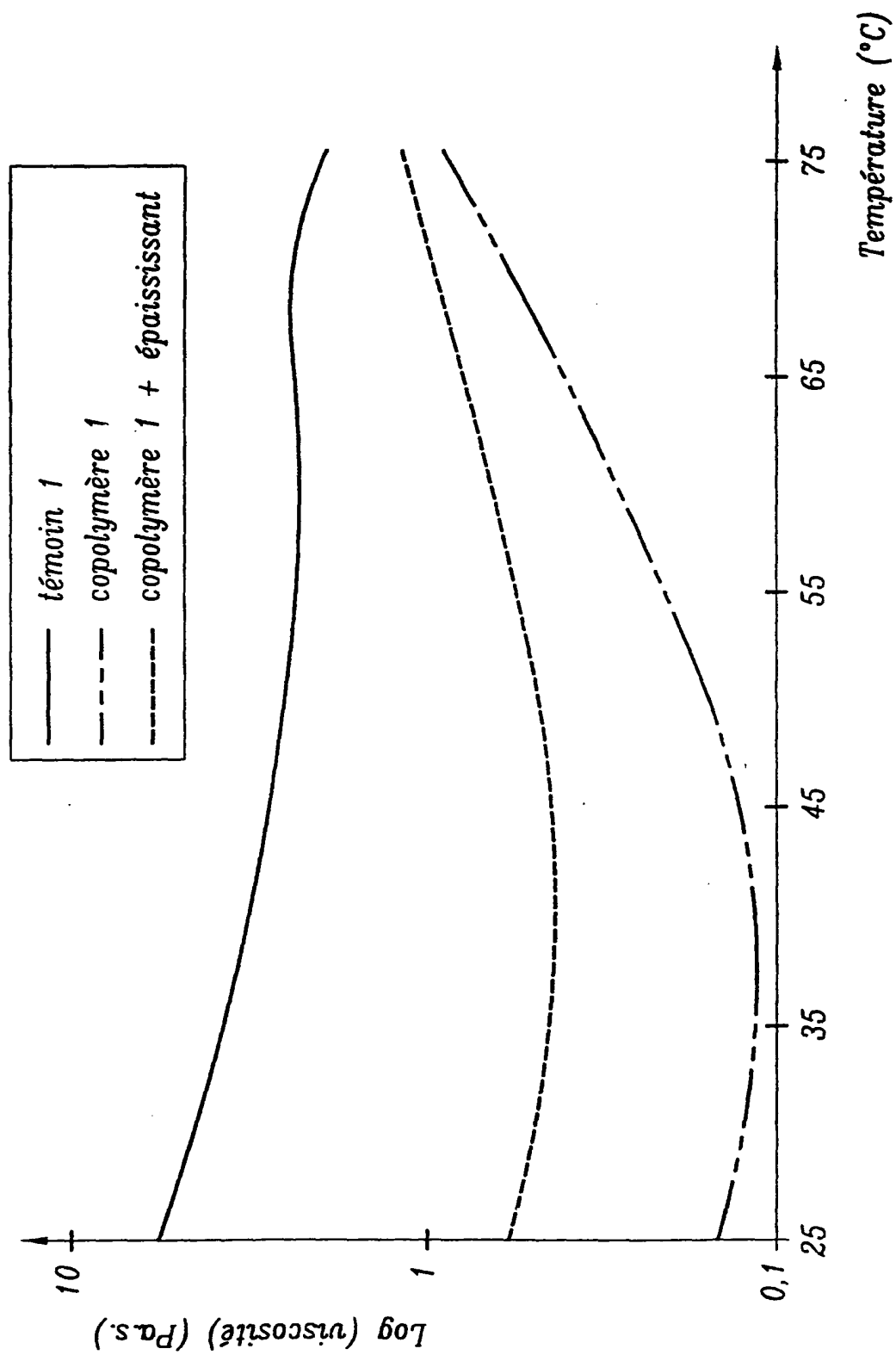
améliorer la couverture de couche pour le couchage d papiers et cartons à poids d couche faible.

23. Utilisation d'une composition thermoépaississante selon l'une des revendications 1 à 19 ou d'un bain de couchage selon la revendication 20 pour
- 5 améliorer le lissé, l'opacité et/ou la brillance des papiers et cartons couchés à poids de couche faible.

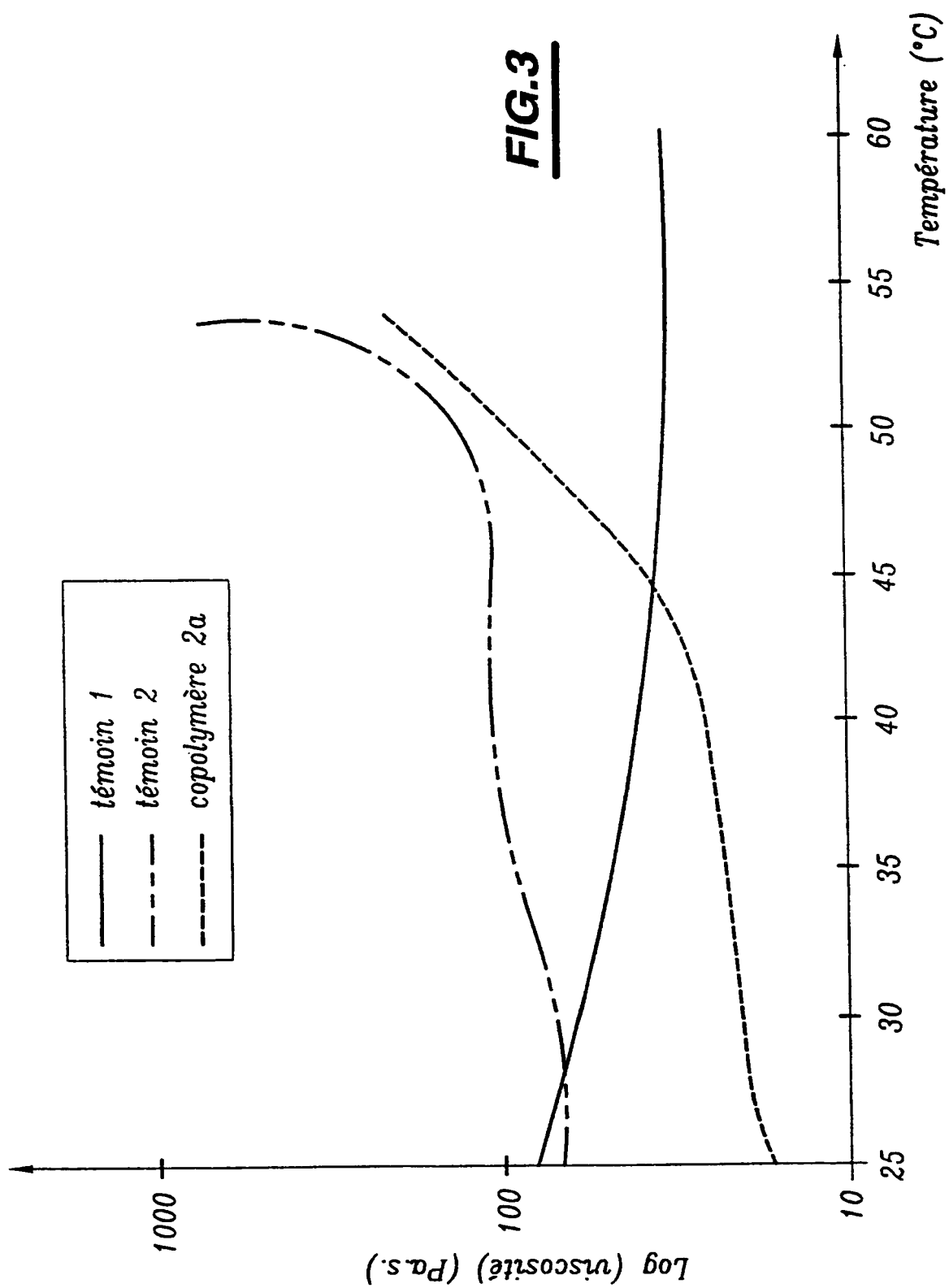
1/6



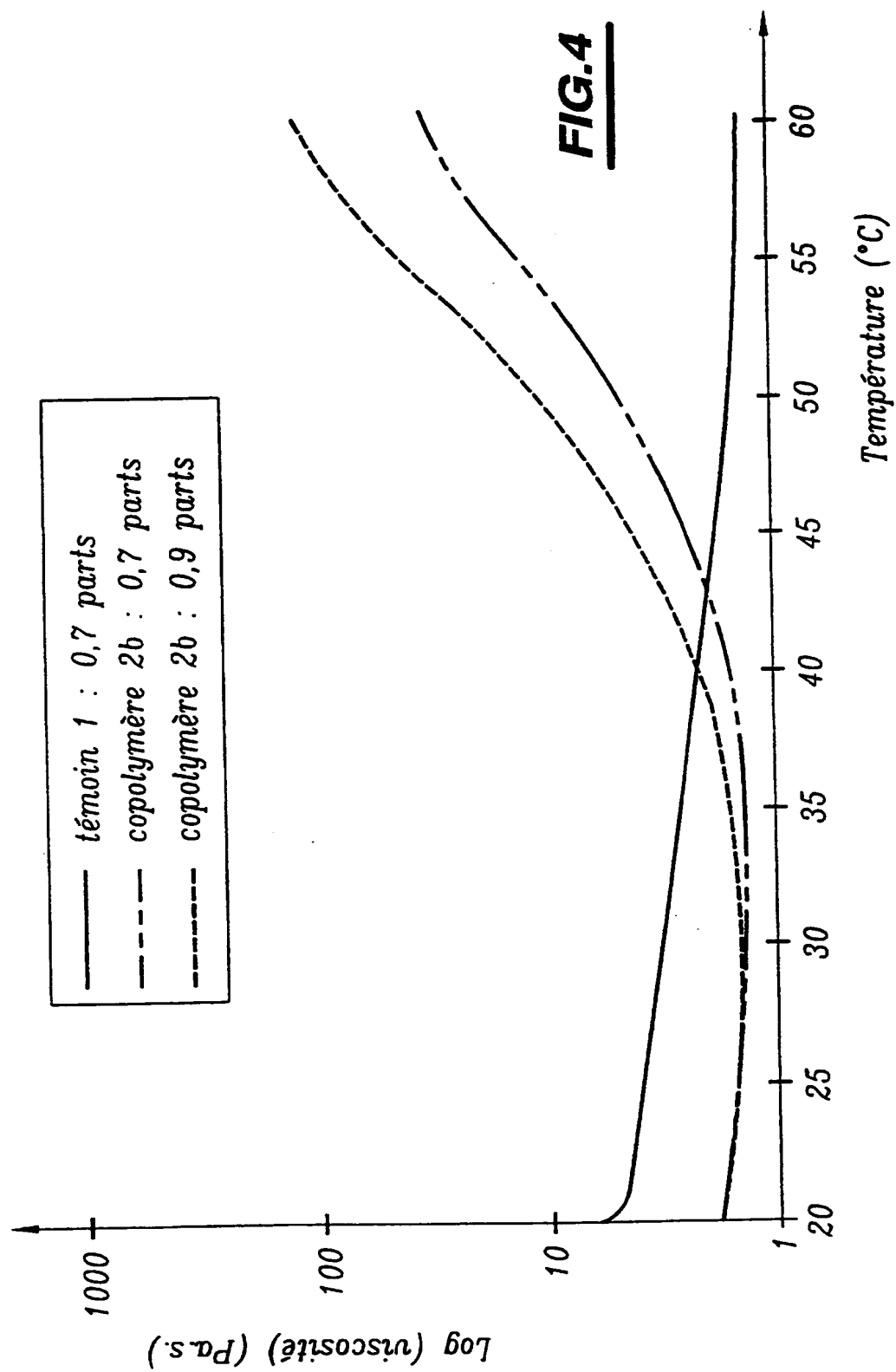
2/6

**FIG.2**

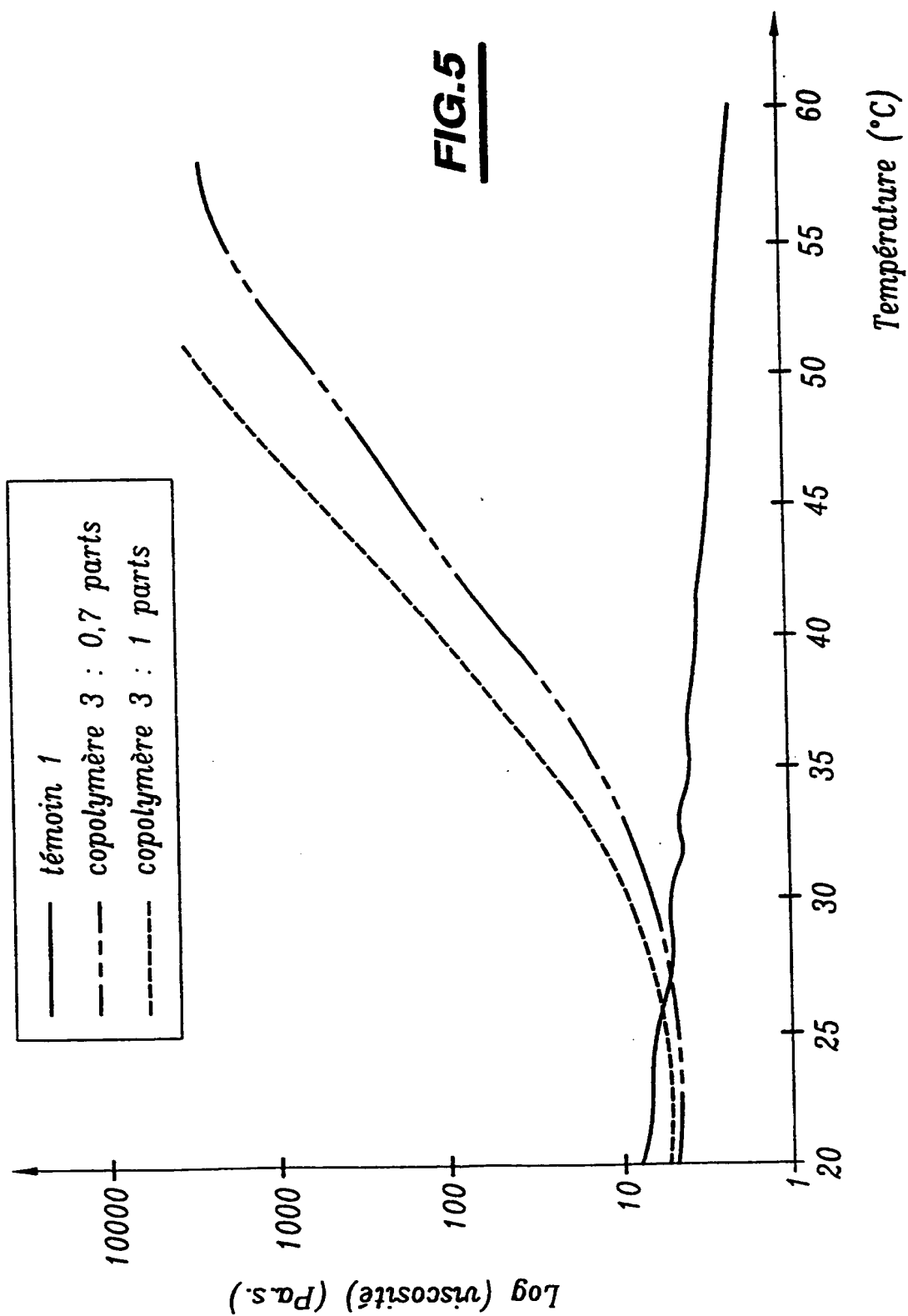
3/6



4/6



5/6



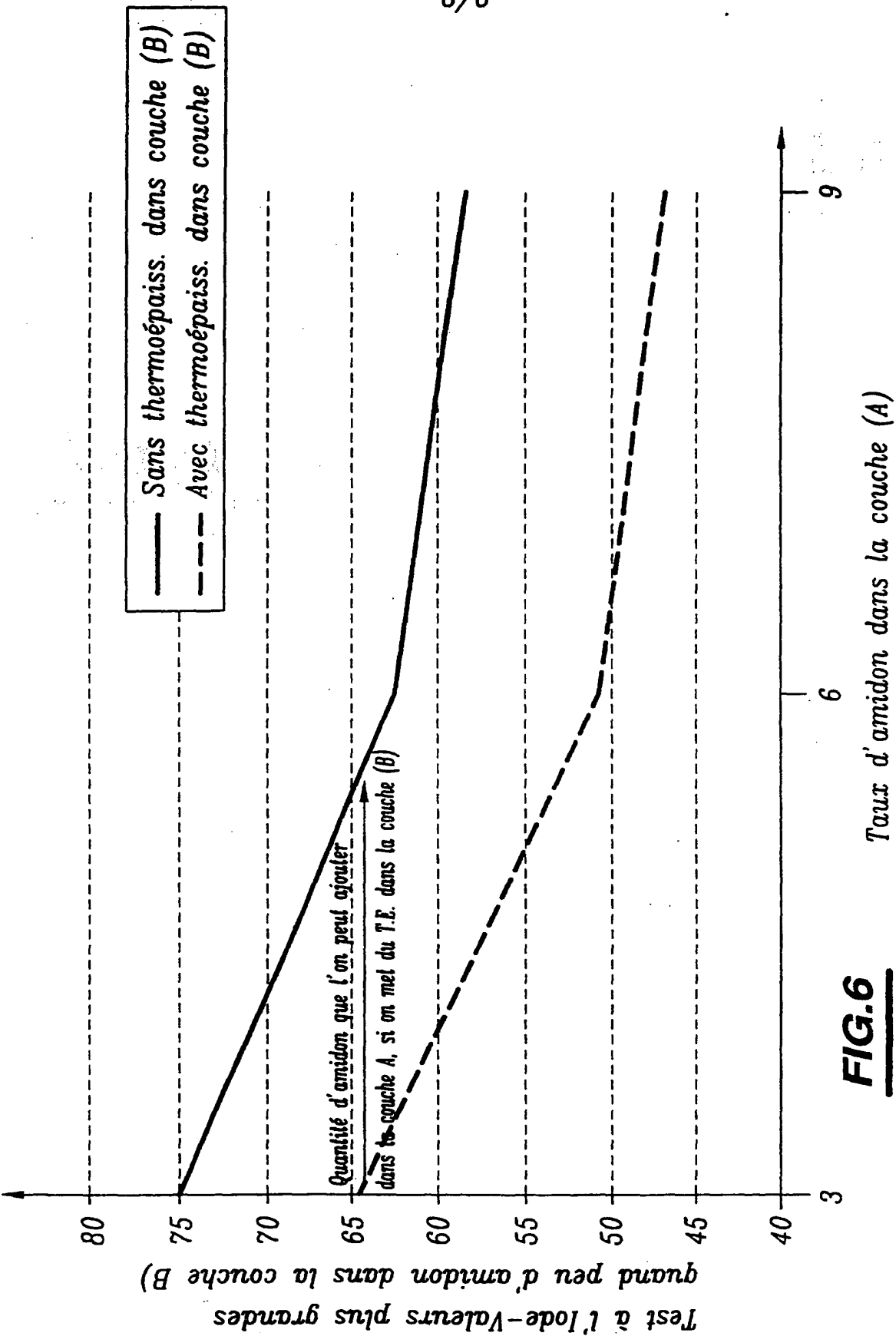


FIG.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F287/00 C09D151/00 C08F291/00 D21H19/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C09D C08L D21H C04B C08G C09K C10M E21B C07C C08K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	
31	
32	
33	
34	
35	
36	
37	
38	
39	
40	
41	
42	
43	
44	
45	
46	
47	
48	
49	
50	
51	
52	
53	
54	
55	
56	
57	
58	
59	
60	
61	
62	
63	
64	
65	
66	
67	
68	
69	
70	
71	
72	
73	
74	
75	
76	
77	
78	
79	
80	
81	
82	
83	
84	
85	
86	
87	
88	
89	
90	
91	
92	
93	
94	
95	
96	
97	
98	
99	
100	

Relevant to claim No.

X	EP 0 583 814 A (PUMPTech NV) 23 February 1994 (1994-02-23)	1-3,5-19
Y	page 2. line 23 - page 3. line 7; abstract; claims 1-10; page 2, lines 1-11 : page 6. 37-38 ; page 5, line 40 page 8. line 12-41	20-23
Y	US 4 448 924 A (REEB ROLAND ET AL) 15 May 1984 (1984-05-15) claims 1-16; column 4, line 38-50 abstract	20-23

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

³ Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

7. document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

E document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

3 August 1999

11/08/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01525

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 245 930 A (HALLIBURTON CO) 19 November 1987 (1987-11-19) * table 1; abstract; page 5, lines 27-43* example 1	1,2, 5-10,13, 15-18
Y	WO 97 09400 A (CHARMOT DOMINIQUE ;ADAM HERVE (FR); CORPART PASCALE (FR); RHONE PO) 13 March 1997 (1997-03-13) the whole document	1-23
Y	US 4 432 881 A (EVANI SYAMALARAO) 21 February 1984 (1984-02-21) the whole document	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 99/01525

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0583814 A	23-02-1994	FR 2694939 A	25-02-1994
		CA 2105184 A	21-02-1994
		DE 69321675 D	26-11-1998
		DE 69321675 T	11-03-1999
		JP 6206954 A	26-07-1994
		NO 932955 A	21-02-1994
US 4448924 A	15-05-1984	FR 2523984 A	30-09-1983
		AT 22305 T	15-10-1986
		BR 8301474 A	06-12-1983
		CA 1191982 A	13-08-1985
		DK 81683 A	25-09-1983
		EP 0089878 A	28-09-1983
		FI 830986 A, B,	25-09-1983
		IE 54434 B	11-10-1989
		JP 1041166 B	04-09-1989
		JP 1556125 C	23-04-1990
		JP 58201815 A	24-11-1983
		PT 76429 A, B	01-04-1983
		YU 70283 A	28-02-1986
EP 0245930 A	19-11-1987	US 4676317 A	30-06-1987
		CA 1280586 A	26-02-1991
		NO 173820 C	09-02-1994
		US 4703801 A	03-11-1987
WO 9709400 A	13-03-1997	FR 2738573 A	14-03-1997
		AU 6934896 A	27-03-1997
		EP 0865477 A	23-09-1998
US 4432881 A	21-02-1984	AU 553081 B	03-07-1986
		AU 7990682 A	12-08-1982
		BR 8200657 A	14-12-1982
		CA 1171188 A	17-07-1984
		EG 15906 A	30-04-1987
		EP 0057875 A	18-08-1982
		IN 156183 A	01-06-1985
		JP 1577040 C	24-08-1990
		JP 2003435 B	23-01-1990
		JP 57155280 A	25-09-1982
		OA 7011 A	31-03-1983
		PH 20903 A	27-05-1987
		US 4814096 A	21-03-1989
		ZA 8200686 A	28-09-1983

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de internationale No

PCT/FR 99/01525

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F287/00 C09D151/00 C08F291/00 D21H19/60

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F C09D C08L D21H C04B C08G C09K C10M E21B C07C C08K C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 583 814 A (PUMPTech NV) 23 février 1994 (1994-02-23)	1-3, 5-19
Y	* page 2, ligne 23 - page 3, ligne 7 ; abrégé ; revendications 1-10 ; page 2, ligne 1-11 ; page 6, ligne 37-38 ; page 5, ligne 40 * page 8, ligne 12-41	20-23
Y	US 4 448 924 A (REEB ROLAND ET AL) 15 mai 1984 (1984-05-15) * revendications 1-16 : colonne 4, ligne 38-50 * abrégé	20-23

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 août 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/08/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. de Internationale No

PCT/FR 99/01525

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 245 930 A (HALLIBURTON CO) 19 novembre 1987 (1987-11-19) * table 1 : abrégé ; page 5, ligne 27-43* exemple 1 -----	1,2, 5-10,13, 15-18
Y	WO 97 09400 A (CHARMOT DOMINIQUE ; ADAM HERVE (FR); CORPART PASCALE (FR); RHONE PO) 13 mars 1997 (1997-03-13) le document en entier -----	1-23
Y	US 4 432 881 A (EVANI SYAMALARAO) 21 février 1984 (1984-02-21) le document en entier -----	1-23

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

C ide internationale No
PCT/FR 99/01525

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0583814 A	23-02-1994	FR 2694939 A	25-02-1994
		CA 2105184 A	21-02-1994
		DE 69321675 D	26-11-1998
		DE 69321675 T	11-03-1999
		JP 6206954 A	26-07-1994
		NO 932955 A	21-02-1994
US 4448924 A	15-05-1984	FR 2523984 A	30-09-1983
		AT 22305 T	15-10-1986
		BR 8301474 A	06-12-1983
		CA 1191982 A	13-08-1985
		DK 81683 A	25-09-1983
		EP 0089878 A	28-09-1983
		FI 830986 A,B,	25-09-1983
		IE 54434 B	11-10-1989
		JP 1041166 B	04-09-1989
		JP 1556125 C	23-04-1990
		JP 58201815 A	24-11-1983
		PT 76429 A,B	01-04-1983
		YU 70283 A	28-02-1986
EP 0245930 A	19-11-1987	US 4676317 A	30-06-1987
		CA 1280586 A	26-02-1991
		NO 173820 C	09-02-1994
		US 4703801 A	03-11-1987
WO 9709400 A	13-03-1997	FR 2738573 A	14-03-1997
		AU 6934896 A	27-03-1997
		EP 0865477 A	23-09-1998
US 4432881 A	21-02-1984	AU 553081 B	03-07-1986
		AU 7990682 A	12-08-1982
		BR 8200657 A	14-12-1982
		CA 1171188 A	17-07-1984
		EG 15906 A	30-04-1987
		EP 0057875 A	18-08-1982
		IN 156183 A	01-06-1985
		JP 1577040 C	24-08-1990
		JP 2003435 B	23-01-1990
		JP 57155280 A	25-09-1982
		OA 7011 A	31-03-1983
		PH 20903 A	27-05-1987
		US 4814096 A	21-03-1989
		ZA 8200686 A	28-09-1983